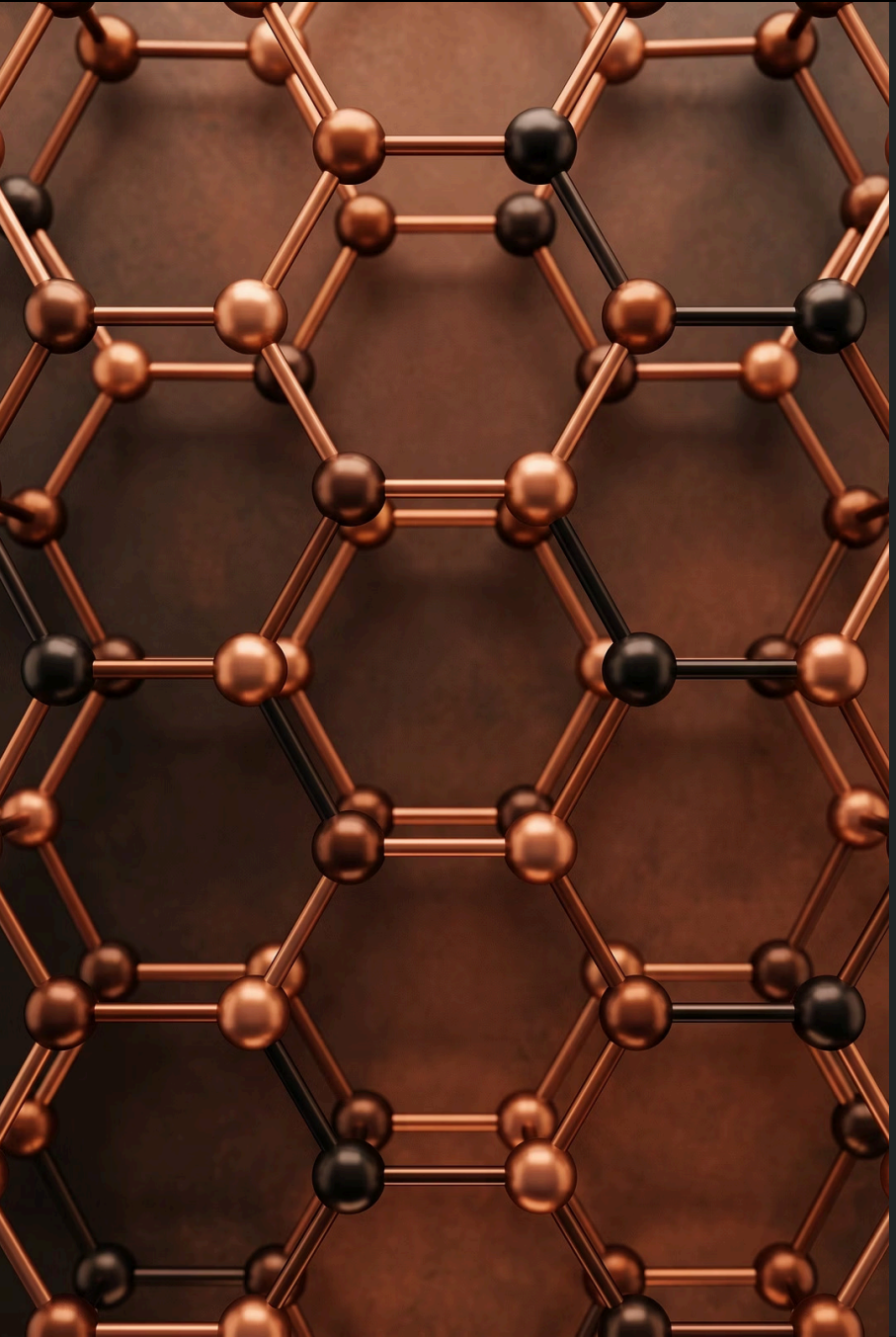
Elektronik Dağılımın Belirleyiciliği

Sübstitüe Benzen Türevlerinde Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon

Ders Sunumu · *Teradigma*



Benzen Neden Bu Kadar Özel?

Altı karbon atomunun kusursuz bir altıgen oluşturduğu bu yapı, sıradan bir molekül değil — elektronik açıdan korunaklı, dengeli bir kaledir.

Eşit Bağ Uzunluğu

Tüm karbon-karbon bağları **tam olarak eşit uzunluktadır: 1.395 Å**

Orta Nokta Değeri

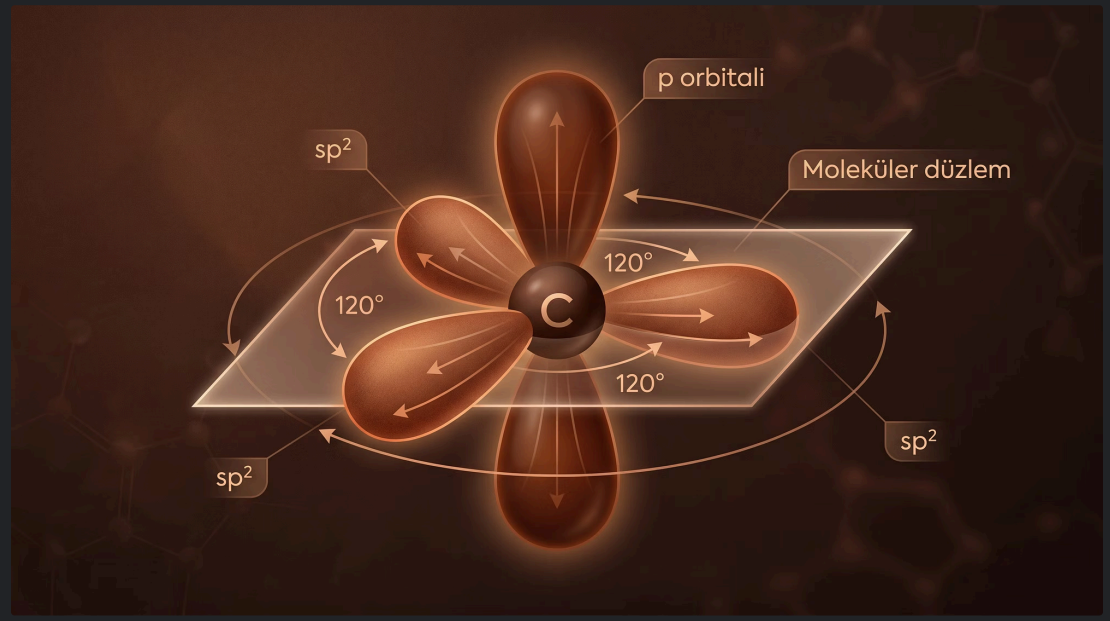
Tekli bağın (1.54 Å) da çift bağın (1.34 Å) da uzunluğuna eşit değildir — ikisinin tam ortasında, özel olarak ayarlanmış bir değerdir

Hassas Denge

Bu simetri, "rastlantı" değil; hassas bir dengenin ürünüdür

> 🤔 **Düşün:** Bağ uzunlukları neden tam orta noktaya denk geliyor — biraz daha kısa ya da uzun olsaydı ne olurdu?

sp^2 Hibritleşmesi ve p-Orbitalleri



Her karbon atomu, komşularıyla bağ kurmak için sp^2 adı verilen özel bir hibritleşme yapar.

Dik Konumlanma

Bağ yapımına katılmayan **p-orbitalleri**, halkanın düzlemine dik konumlanır

Mükemmel Örtüşme

Bu orbitaller yan yana geldiğinde birbirleriyle mükemmel bir uyum içinde örtüşür

Serbest Dolaşım

Sonuç: elektronlar belirli bir atoma ya da bağa hapsolmak yerine tüm halka üzerinde dolaşır

Delokalizasyon: Elektron Denizi

Elektronların tüm halka üzerinde serbestçe dolaşmasına **delokalizasyon** (ya da rezonans) denir.

🪵 Çöp Destesi Metaforu

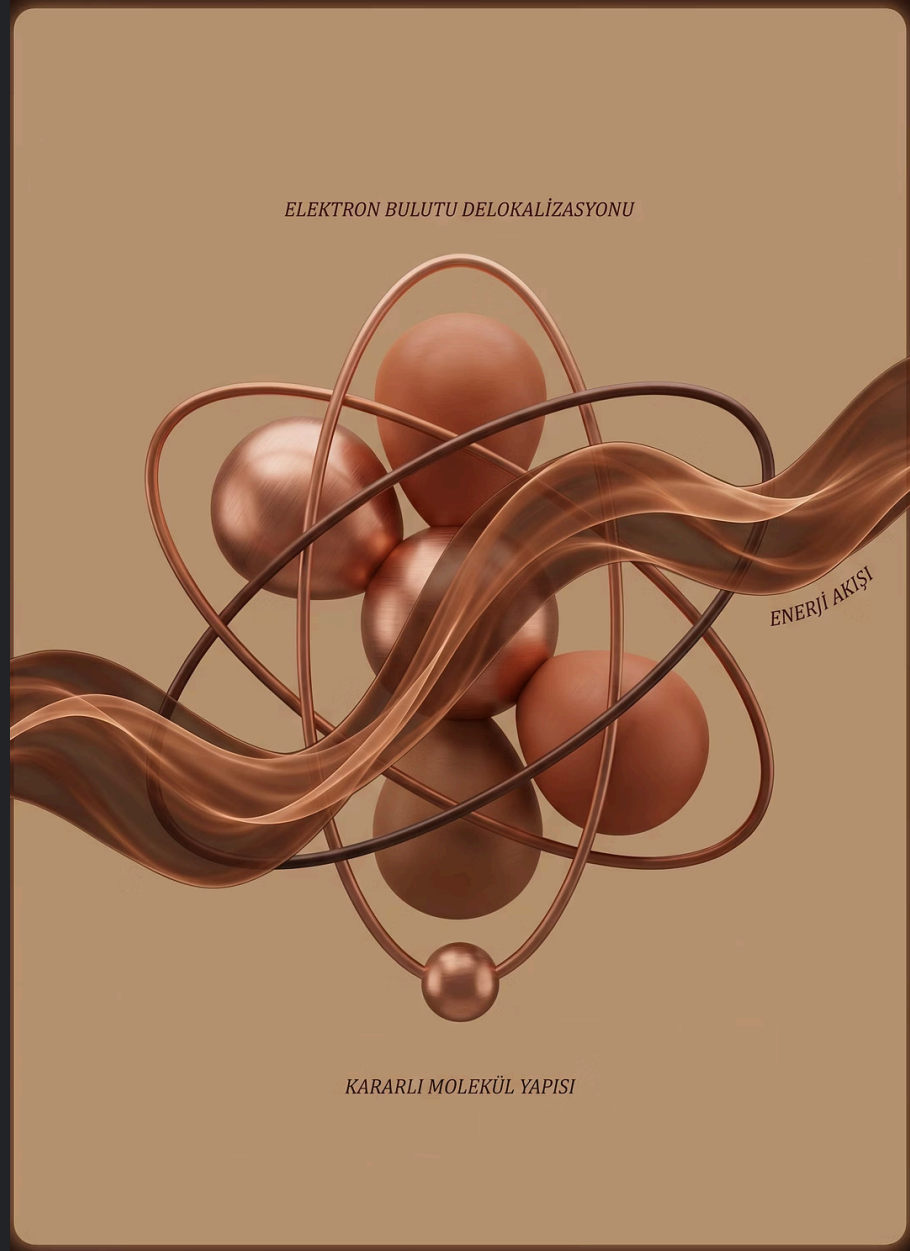
Tek bir çöpü kırmak kolaydır; ama deste hâline getirilmiş çöpler neredeyse kırılamaz — benzen halkasındaki elektronlar da tam böyle kenetlenmiştir

⚡ Rezonans Enerjisi

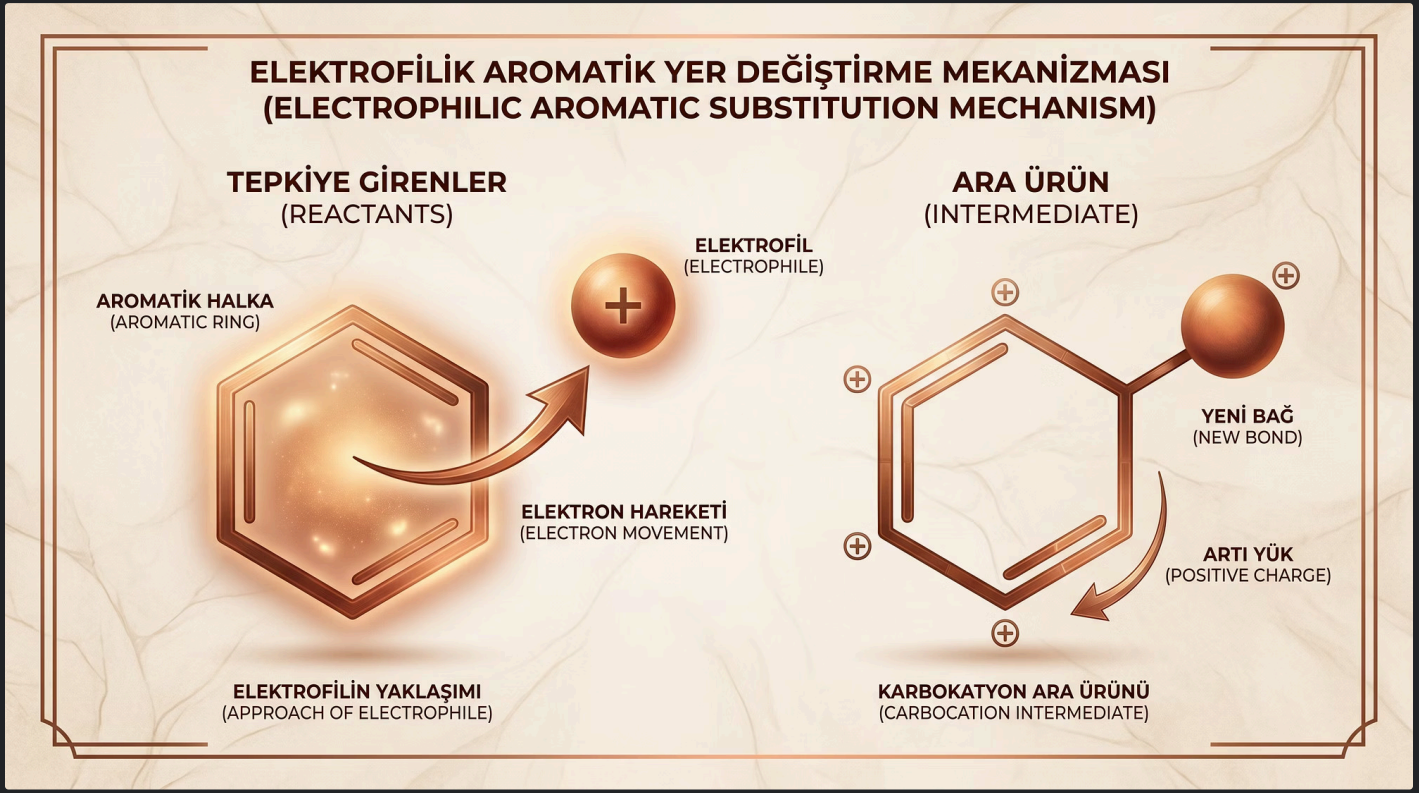
Bu durum benzene yaklaşık **36 kcal/mol** fazladan kararlılık (rezonans enerjisi) kazandırır

🛡️ Kararlılık Zırhı

Bu kararlılık zırhı sayesinde benzen, yapısını bozan katılma reaksiyonlarına girmez; yapısını **koruyarak** sübstitüsyon yapar



Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon (EAS) Nedir?



Benzenin yüksek elektron yoğunluğu, elektron açlığı çeken türleri — yani **elektrofilleri (E⁺)** — çeker.

01

Kuralları Belirlenmiş Süreç

Bu reaksiyon "rastgele bir çarpışma" değil, adım adım işleyen, kuralları belirlenmiş bir süreçtir

02

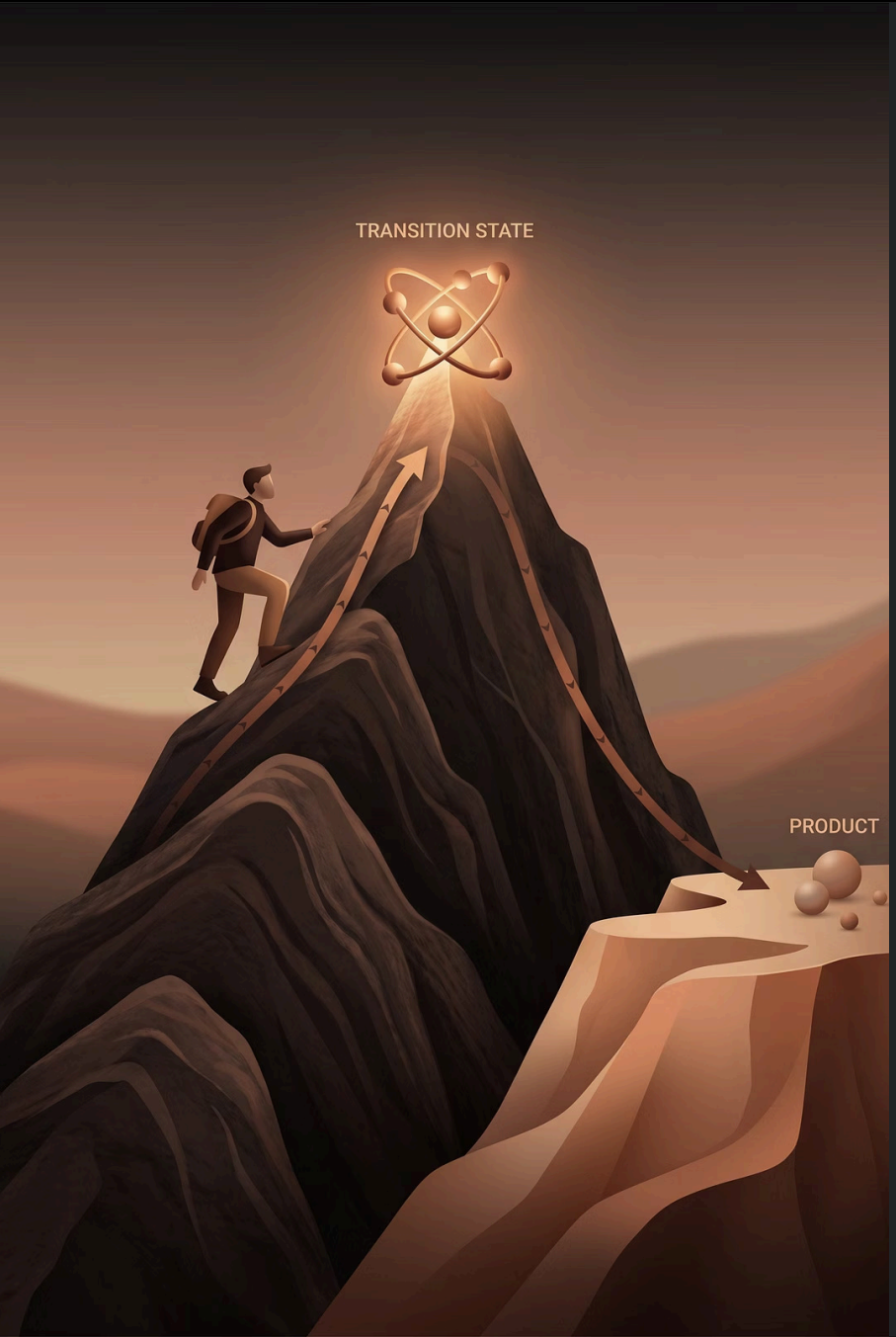
İki Ana Basamak

Önce **arenyum iyonu oluşumu**, ardından **aromatikliğin iadesi**

03

Enerji ve Katalizör

Her iki basamak da belirli enerji koşullarına ve katalizörlere bağlıdır



1. Basamak: Arenyum İyonunun Oluşumu

Bu aşama reaksiyonun en yavaş ve en zorlu kısmıdır — enerji dağının zirvesine tırmanmak gibidir.

1

Elektrofil Yaklaşır

Elektrofil (E^+) halkanın elektron bulutuna yaklaşır ve bir karbon atomundan bağ kurar

2

Aromatiklik Bozulur

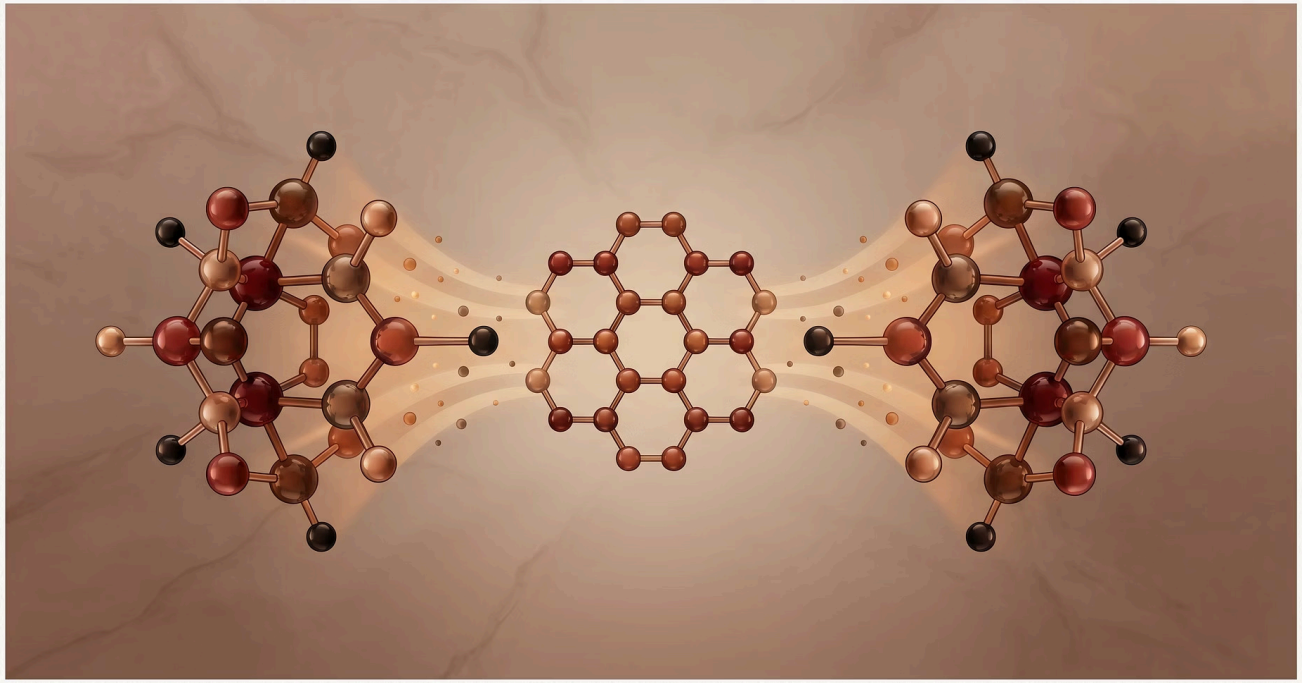
Halkanın aromatik kararlılığı **geçici olarak bozulur**; oluşan ara yapıya **arenyum iyonu** (Sigma kompleksi veya Wheland ara ürünü) denir

3

Katalizör Devrede

Katalizörler bu enerji bariyerini alçaltır — düğün törenindeki nikah memuru gibi süreci başlatır ama kendileri değişmeden çıkar

2. Basamak: Aromatikliğin İadesi



Yüksek enerjili ve kararsız olan sistem, en kararlı haline dönmek üzere programlanmıştır.

> Bu mekanizma, "bütünlüğü koruyarak çeşitliliği sağlamanın" kimyasal bir örneğidir.

H^+ Koparılır

Elektrofilin bağlandığı karbondaki **hidrojen (H^+)**, ortamdaki bir baz tarafından koparılır

Aromatik Düzen Onarılır

Hidrojen ayrılırken bağ elektronlarını halkaya aktarır; bozulan aromatik düzen anında onarılır

Sonuç

Halka korunmuş, yalnızca bir H atomu yerine yeni grup (E) yerleştirilmiştir

Sübstitüentler Halkayı Nasıl Etkiler?

Halkaya önceden bağlanmış bir grup (sübstitüent), halkanın elektronik haritasını tamamen değiştirir.

⏱️ Reaktivite

Ne zaman reaksiyon olacağını → reaktiviteyi (hızı) belirler

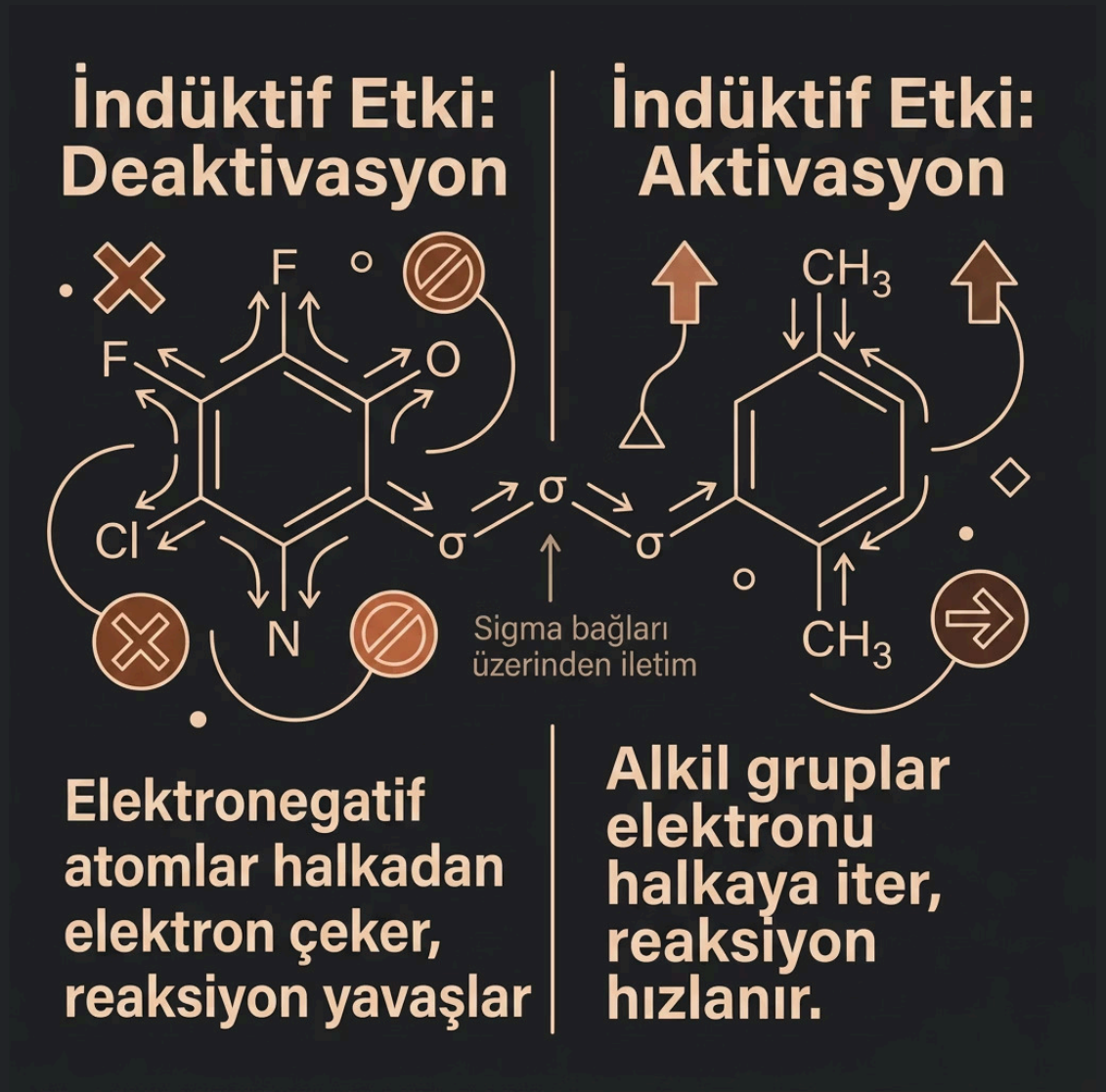
📍 Yönlendirme

Nerede olacağını → yönlendirmeyi (konumu) belirler

⚡ İki Temel Kuvvet

Bu belirleme iki temel fiziksel kuvvet üzerinden yürütülür: **İndüktif Etki** ve **Rezonans Etkisi**

İndüktif Etki: Bağlar Üzerinden Çekişme



Her elementin elektronları kendine çekme gücü (elektronegatiflik) farklıdır — bu fark, halkayı doğrudan etkiler.

Elektronegatif Atomlar → Deaktivasyon

Flor, Klor, Oksijen, Azot gibi elektronegatif atomlar halkadan elektron çekerek halkayı **fakirleştirir** → reaksiyon yavaşlar

Alkil Gruplar → Aktivasyon

Metil (-CH_3) gibi alkil grupları elektronu halkaya iterek halkayı **zenginleştirir** → reaksiyon hızlanır

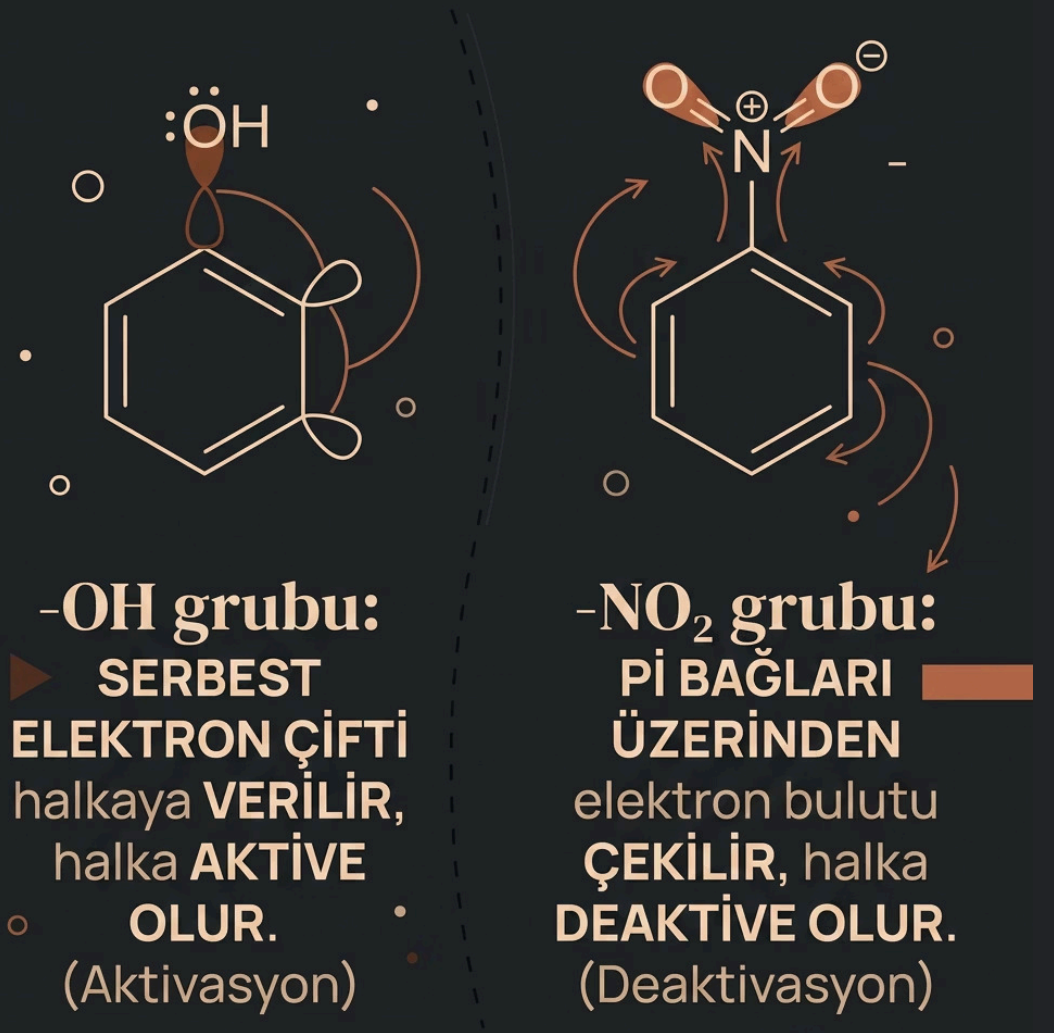
İletim Yolu

Bu etki sigma (tekli) bağlar üzerinden iletilir

Rezonans Etkisi: Orbitallerin Paylaşımı

İndüktif etkiden çok daha güçlü sonuçlar doğurabilen bu etki, serbest elektron çiftleri veya pi bağları üzerinden işler.

> 🤔 **Düşün:** Aynı atom (oksijen) hem elektronu çekip hem de halkaya veriyor — bu çelişki nasıl çözülüyor?



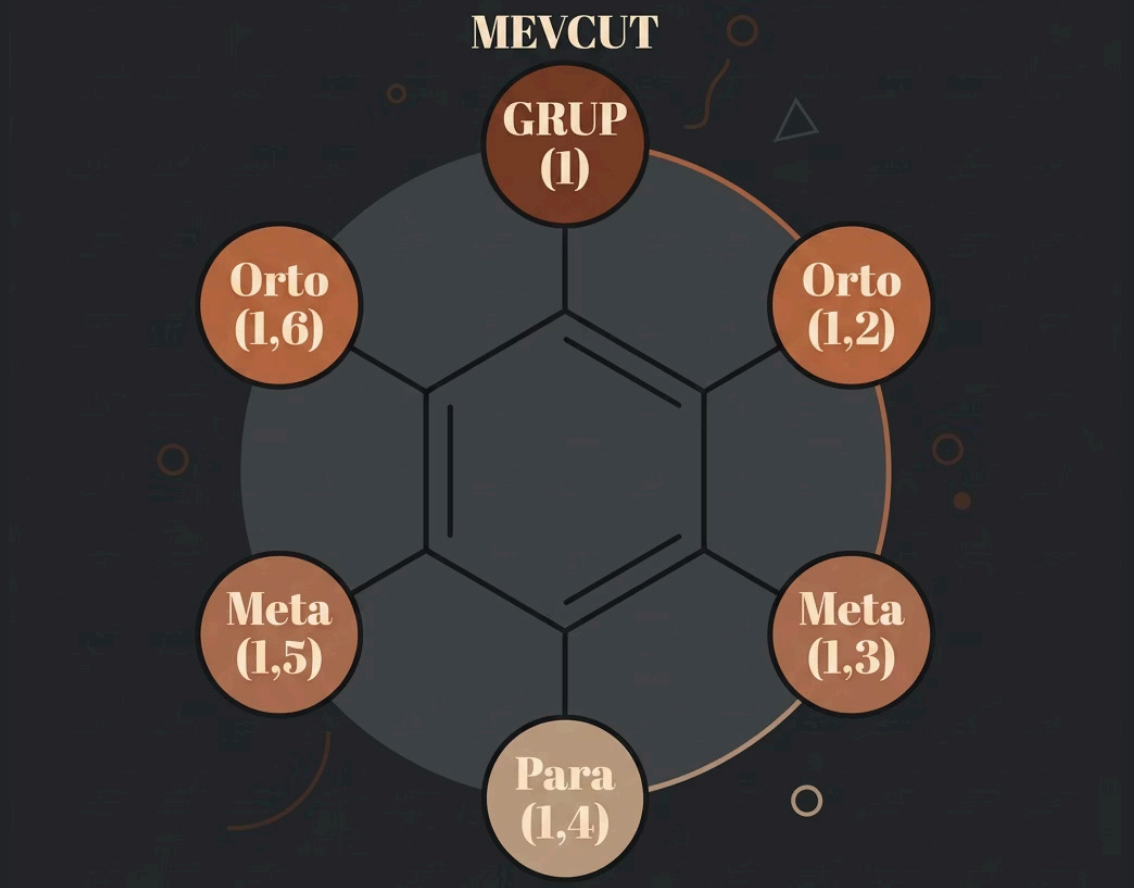
-OH Grubu: Güçlü Aktivasyon

Fenoldeki oksijen (-OH), elektronegatif olmasına karşın serbest elektron çiftlerini halkanın p-orbitalleriyle örtüştürerek halkaya aktarır → **güçlü aktivasyon**

-NO_2 / -C=O: Güçlü Deaktivasyon

Nitro (-NO_2) veya karbonil (-C=O) grupları ise pi bağları üzerinden halkadaki elektron bulutunu kendilerine çeker → **güçlü deaktivasyon**

Orto, Meta, Para: Hangi Koltuk?



Mevcut grup 1. konumda; Orto yanındaki komşu (1,2), Meta bir atlamalı komşu (1,3), Para tam karşısındaki en uzak komşu (1,4).

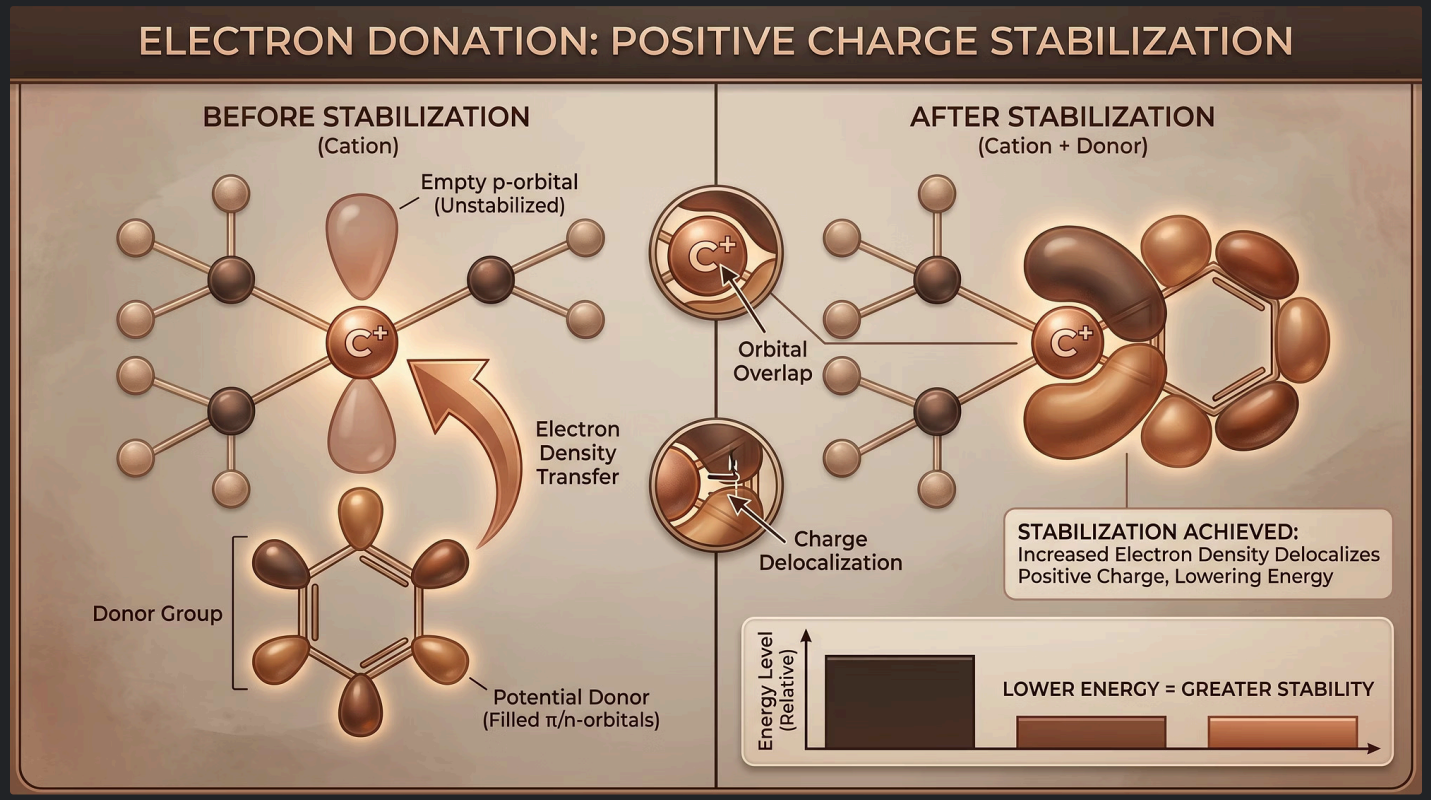
Halkadaki mevcut gruba göre diğer konumlar isimlendirilir:
Mevcut grup, halkayı elektronik olarak etkileyerek gelen ikinci grubun hangi konuma yerleşeceğini tayin eder.

1	2	3
Orto (1,2) Grubun hemen yanındaki komşu	Meta (1,3) Bir atlamalı komşu	Para (1,4) Tam karşısındaki en uzak komşu

Grupların Yönlendirme ve Reaktivite Özeti

Grup Türü	Yönlendirme	Reaktivite	Örnekler
Elektron vericiler	Orto / Para	Aktive edici (hızlandırır)	-OH, -NH_2, -OCH_3, -CH_3
Elektron çekiciler	Meta	Deaktive edici (yavaşlatır)	-NO_2, -CN, -COOH, -SO_3H
Halojenler	Orto / Para	Deaktive edici (yavaşlatır)	-F, -Cl, -Br, -I

Aktive Edici Gruplar: Neden Orto/Para?



Elektrofil orto veya para konumuna saldırdığında oluşan ara ürün (arenyum iyonu) ekstra stabilize edilir.

> Bu yüzden -OH ve -NH_2 gibi gruplar, gelen misafiri ısrarla **orto** ve **para** konumlarına yönlendirir.

01

Pozitif Yük Yaklaşır

Pozitif yük, tam da elektron verici grubun (O veya N) yanına gelir

02

Yük Nötrleşir

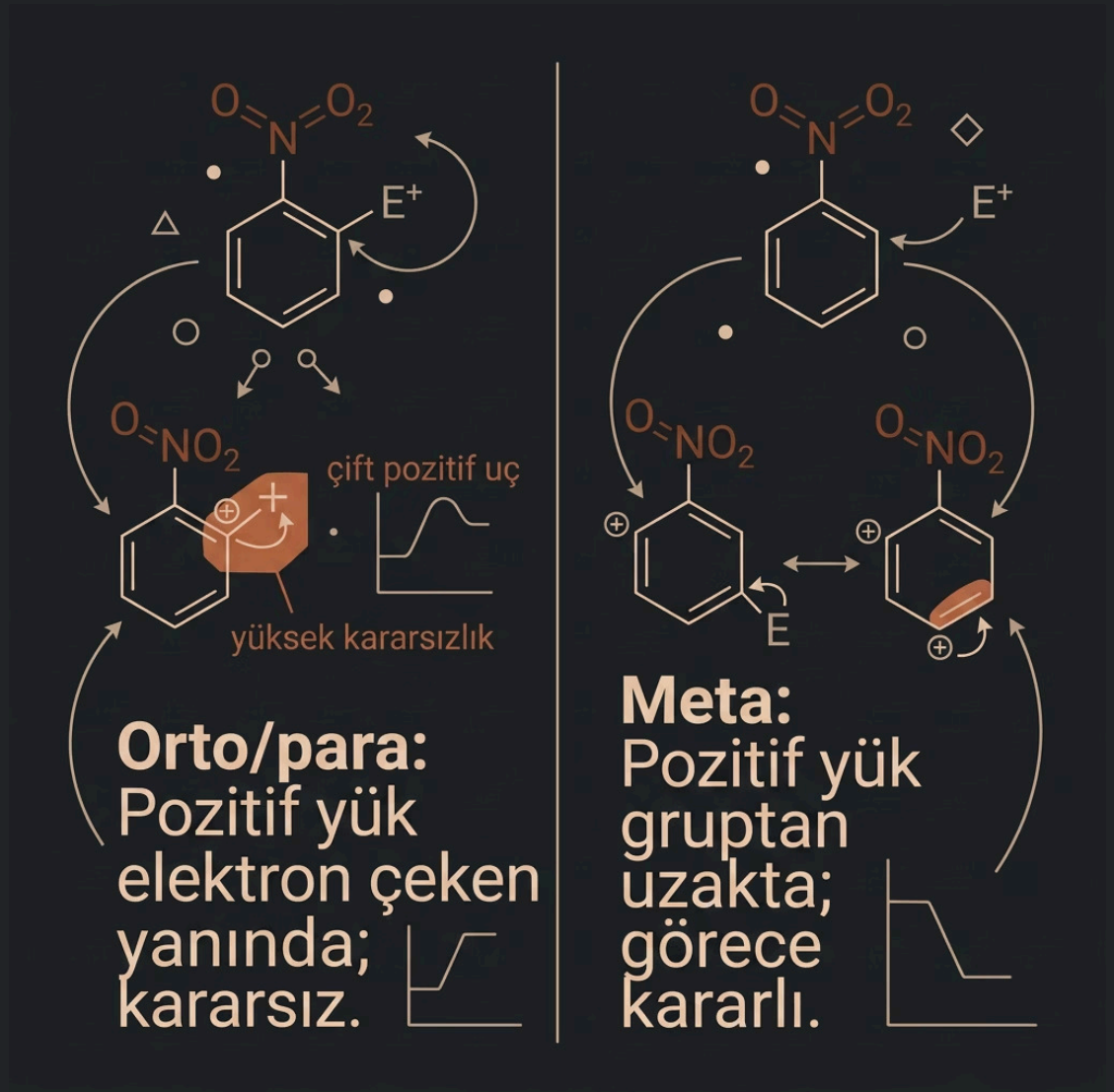
Grup, elektron çiftini vererek bu pozitif yükü nötrler → en kararlı, en düşük enerjili durum

03

Meta Desteksiz Kalır

Elektrofil meta konumuna saldırırsa, pozitif yük bu grubun yanına hiç uğramaz → ekstra destekten mahrum kalır

Deaktive Edici Gruplar: Neden Meta?



-NO_2 gibi gruplar halkayı elektron bakımından fakir kılar; bu halkalarda reaksiyon ancak yüksek sıcaklık ve güçlü katalizörlerle gerçekleşir.

Orto/Para: Yasaklı Bölge

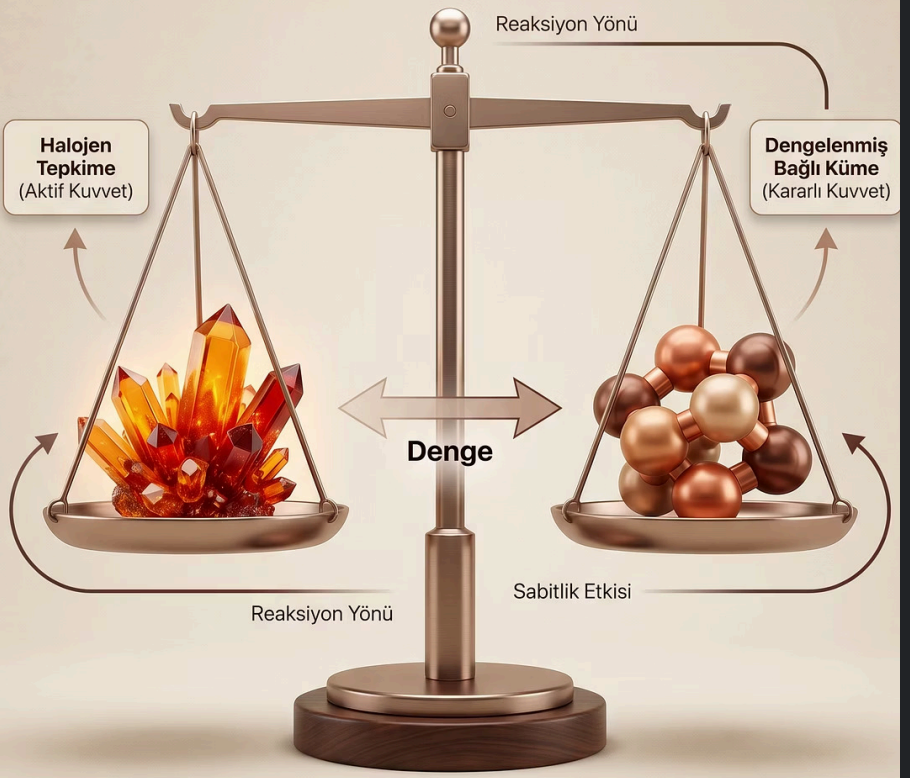
Elektrofil **orto** ya da **para** konumuna gitmeye kalkarsa, pozitif yük halihazırda elektron çeken grubun hemen yanına düşer → iki pozitif ucun yan yana gelmesi muazzam bir kararsızlık yaratır

Meta: En Az Sancılı Yol

Meta konumu bu "yasaklı bölgeden" görece uzaktır → sistem en az sancılı yolu seçer

Enerjik Zorunluluk

Bu, enerjik zorunluluğun dayattığı bir sonuçtur; moleküllerin "kötünün iyisini" seçmesi gibidir



Halojenlerin Paradoksu: Hem Yavaşlatır Hem Yönlendirir

Halojenler, kimyada nadir görülen çift yönlü bir etki sunar.

İndüktif Etki (Baskın)

Yüksek elektronegatiflik nedeniyle halka elektronlarını çeker → reaksiyon yavaşlar (**deaktivasyon**)

Rezonans Etkisi

Üzerlerindeki serbest elektron çiftlerini zayıf da olsa halkaya aktarır → **orto/para** konumlarındaki pozitif yükü stabilize eder

> **Sonuç:** Halojenler "reaksiyonu yavaşlatan ama ürünü orto/para'ya yönlendiren" özel görevlilerdir — bu iki etkinin hassas dengesinin biricik ürünüdür.

RegioSQM: Tahmin Gücü

Modern hesaplamalı kimya, bu sistemin ne kadar öngörülebilir olduğunu kanıtlamaktadır.

%90+

Tahmin Doğruluğu

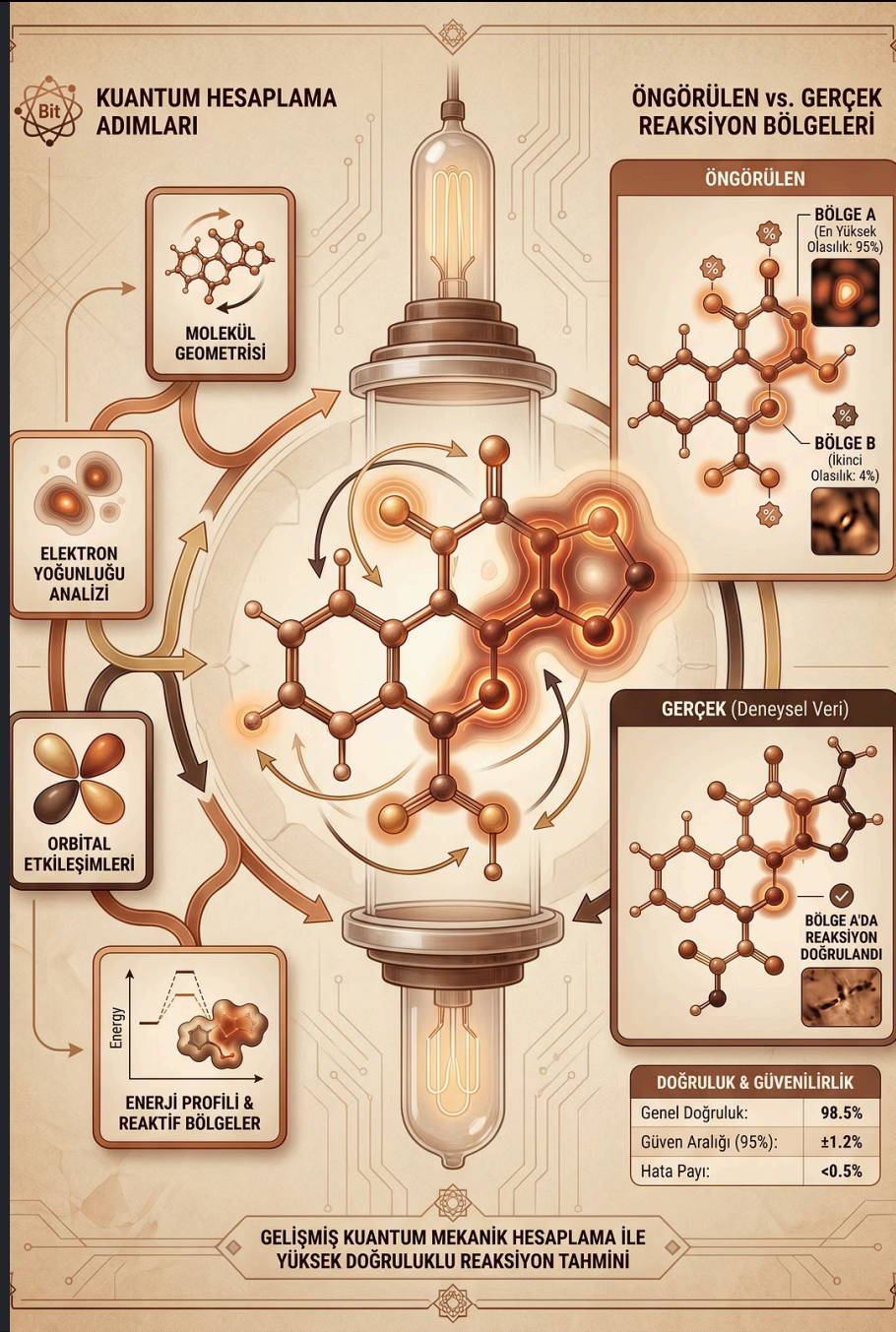
RegioSQM yöntemi, reaksiyonun hangi karbon atomunda gerçekleşeceğini **%90'ın üzerinde** bir doğrulukla öngörebilmektedir

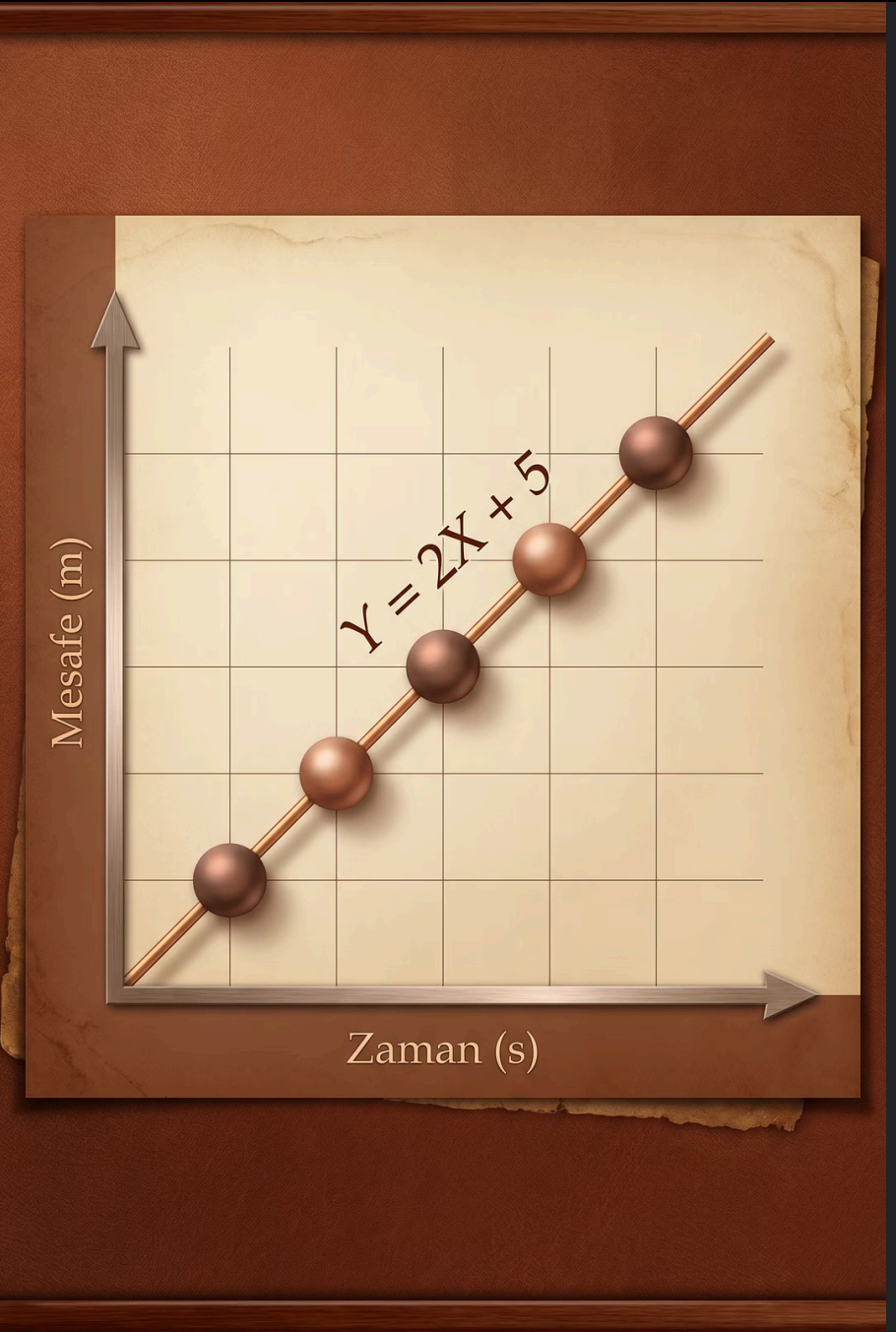
Kuantum Hesaplama

Yöntem, halkanın her noktasının enerji seviyesini ve elektron dağılımını hesaplar

En Düşük Enerji Rotası

Tıpkı suyun en az dirençli yolu izleyerek akması gibi, reaksiyon da **en düşük enerjili rotayı** izler





Hammett Denklemi: Düzendeki Sadelik

1937'de Louis Plack Hammett tarafından geliştirilen bu ilişki, bugün hâlâ geçerliliğini korumaktadır.

σ (Sigma) Değeri

Bir grubun elektron verme veya çekme gücü **σ (sigma)** değeriyle sayısal olarak ifade edilir

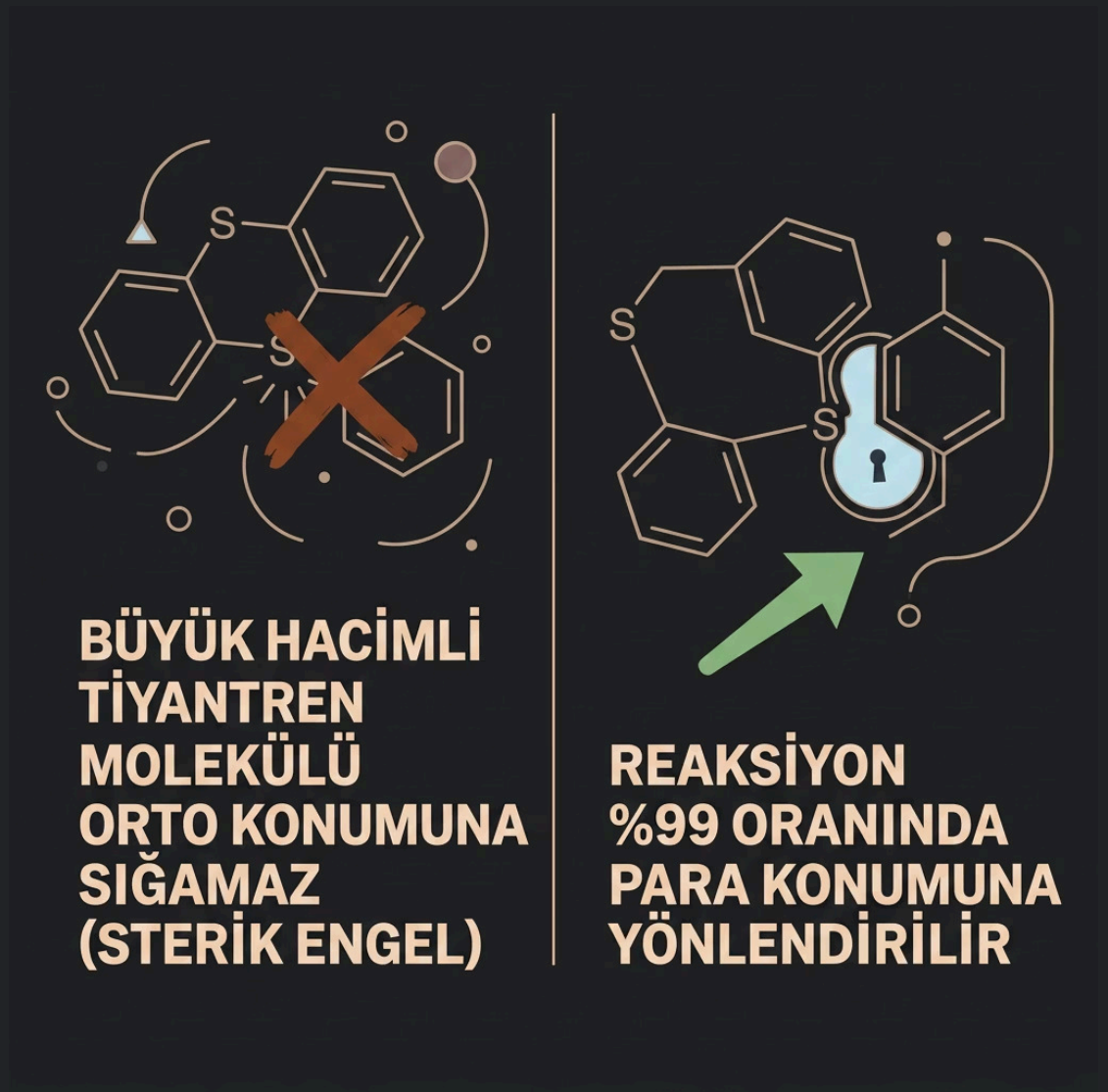
ρ (Rho) Değeri

Reaksiyonun bu etkiye duyarlılığı **ρ (rho)** değeriyle ölçülür

Sadelik ve Düzen

Karmaşık görünen olayların bu kadar sade ve doğrusal bir ilişkiye uyması, altındaki düzenin mükemmelliğine işaret eder

Tiyantrenasyon: Geometrinin Kodu



Ritter ve ekibinin geliştirdiği bu yöntem, sterik kontrolün (uzaysal engellin) zirvesini gösterir.

> Atomların uzayda kapladığı alan bile reaksiyonun nerede gerçekleşeceğini belirleyen bir kod olarak işler — anahtar-kilit uyumunun hassasiyeti burada da karşımıza çıkar.

01

Büyük Hacimli Yapı

Tiyantren molekülü, kükürt içeren büyük hacimli bir yapıdır

02

Sterik Engel

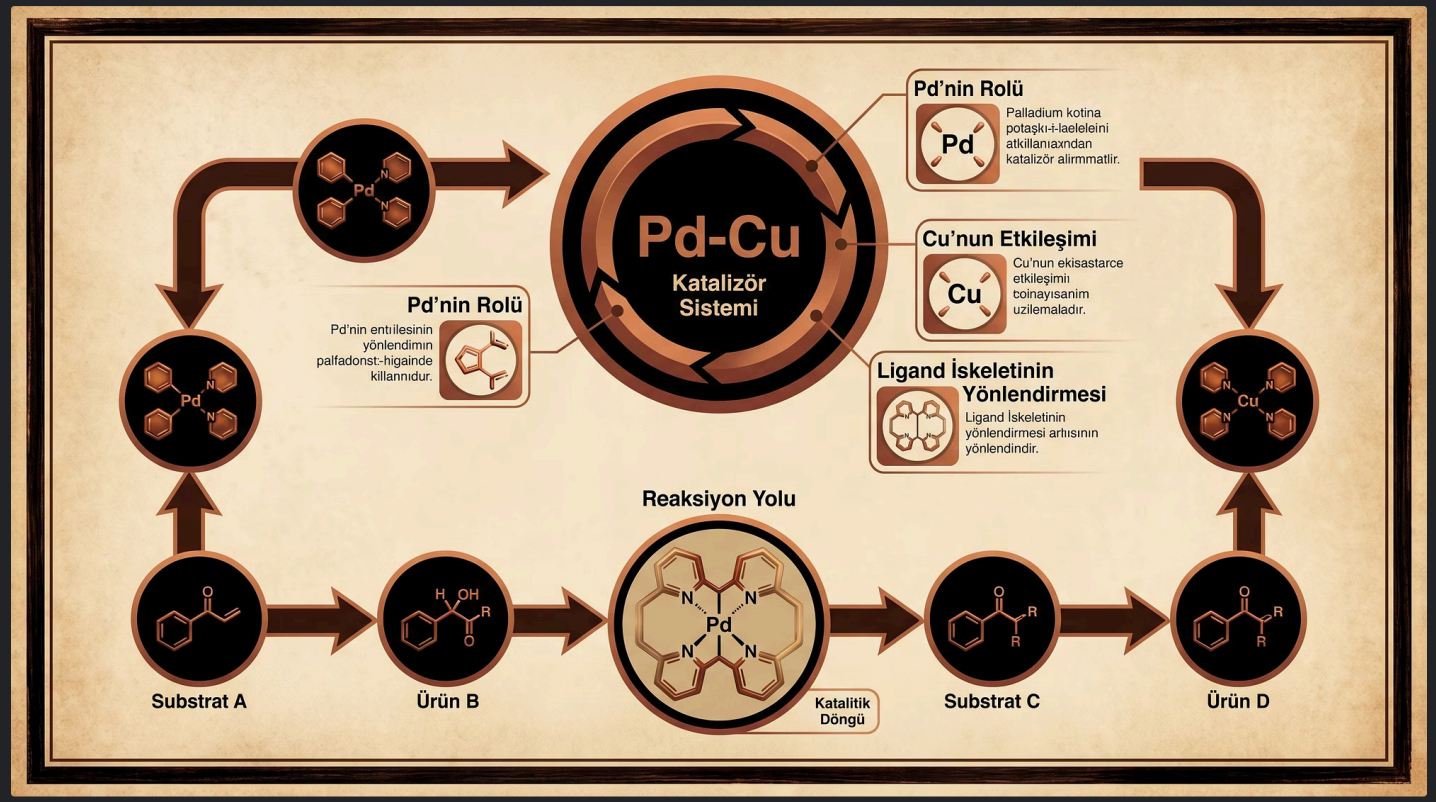
Bu hacim, **orto** konumuna fiziksel olarak sığamayacak kadar büyüktür → sterik engel

03

%99 Para Seçiciliği

Sistem bu engeli aşamaz ve reaksiyon **%99 oranında para konumuna** yönlendirilir

Meta-Selektif Aktivasyon: Dışarıdan Müdahale



Bakır veya paladyum gibi metaller ve özel tasarlanmış ligandlar (iskele moleküller) kullanıldığında, normalde orto/para yönlendirici bir grup **meta konumuna** yönlendirilebilir.

Katalizörün Rolü

Katalizör, molekülü belirli bir pozisyonda tutar ve reaksiyonun normalde tercih edilmeyen konumdan gerçekleşmesini sağlar

Esneklik

Bu, maddenin "sabit fikirli" olmadığını gösterir — dışarıdan gelen rehbere göre davranışını değiştirebilecek bir esneklikte tasarlanmıştır

Yönlendirilebilir Yapı

Madde, kendi başına buyruk değil; yönlendirilebilir ve yoğrulabilir bir yapıdadır

Atomlarda Olmayan Bilgi: Tefekkür Noktası

Bir benzen halkasının, üzerine gelen grubun niteliğine göre elektron dağılımını nanosaniyeler içinde yeniden düzenlemesi dışarıdan bakıldığında şuurlu bir tercih gibi görünür.

Atomların Bilgisizliği

Oysa karbon veya azot atomlarının ne beyni, ne laboratuvarı, ne de kuantum mekaniği bilgisi vardır

Süper Bilgisayarları Geride Bırakan Hassasiyet

Süper bilgisayarların ancak karmaşık algoritmalarla hesaplayabildiği "en düşük enerji seviyesini", atomlar var oldukları ilk andan beri hatasız ve gecikmesiz uygularlar

Fail Değil, Meful

Madde, fail (yapan) değil; muazzam bir ilim ve kudretin koyduğu kanunlarla hareket ettirilen, **meful (işletilen)** konumundadır

Cansız, şuursuz bir atom grubunun koca bir molekülün işleyişini tayin edecek biçimde programlanmış olması; bu atomların kendi başlarına birer "fail" değil, ilim, irade ve kudret sahibi bir yaratıcının emirlerine boyun eğen birer "vazifeli" olduğunu düşündürmez mi?

Hassas Ayar ve Gayeli Düzen

Rezonans olayının gerçekleşebilmesi için karbon ve sübstitüent atomlarının p-orbitallerinin yönelimi, büyüklüğü ve enerji seviyeleri birbirine tam uymalıdır.

Uyum Olmasaydı

Elektronlar delokalize olamaz, kararlı moleküller oluşamaz, DNA ve proteinler inşa edilemezdi

Moleküler Çeşitlilik

Orto, meta ve para seçiciliği; ilaç sentezinden malzeme bilimine kadar sayısız alanda kullanılan moleküler çeşitliliği mümkün kılar

Gayeli Tasarım

Tüm gruplar aynı konuma yönlendirseydi kimyasal çeşitlilik kısıtlı kalır, bu zenginlik oluşamazdı — bu çeşitlilik bir gayeye yönelik tasarımın eseridir

Kanunların Varlığı ve Faili

"İndüktif etki elektron çekti", "Rezonans kararlı kıldı" gibi bilimsel ifadeler olayların **nasıl** olduğunu tarif eder; olayı yapanın kim olduğunu söylemez.

Trafik Kuralı Metaforu

Bir trafik kuralı, arabaları fiziksel olarak durduramaz — arabaları durduran, o kuralı uygulayan iradedir

Kanunların Sınırı

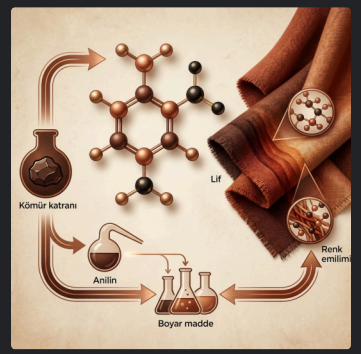
"Kuantum Mekaniği" veya "Hammett Denklemi" de maddeyi itip kakacak maddi bir güce sahip değildir; bunlar, atomların davranış kalıplarının — Yaratıcının kâinata koyduğu adetlerin — isimlendirilmesidir

İtirazsız İtaat

Atomların bu soyut kanunlara itirazsız itaat etmesi, kanunların arkasındaki yasa koyucunun hükmünü icra ettiğine işaret eder

Sentez: Harflerden Anlam Doğar

Tek tek atomlar, "aromatiklik", "renk", "koku" veya "ilaç etkisi" gibi özelliklere sahip değildir — bu özellikler ancak belirli bir düzende bir araya getirildiklerinde ortaya çıkar.



Anilin: Renklerin Atası

Basit bir -NH_2 grubunun benzene bağlanmasıyla oluşan **anilin**, binlerce farklı rengin kaynağı olan boyar maddelerin atasıdır

İlaç Molekülleri

Belirli atomların belirli dizilimde bir araya gelmesiyle ağrıyı kesen, bakterileri öldüren ya da ruh halini düzelten ilaç molekülleri oluşturulur

Atomlar Birer Harf

Atomlar birer "harf" gibi; moleküller ise bu harflerle yazılmış anlamlı "kelimeler" — madde, ilahi bir kalemin ucuyla yazılan bir kitap gibidir

> Benzen türevlerindeki elektrofilik aromatik sübstitüsyon; tesadüfe, kaosa ve başıboşluğa yer bırakmayan, her adımı tayin edilmiş, sonsuz ilmi ve sanatı yansıtan mikro kozmostaki bir düzen destanıdır.